

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039665
(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 02-146803
(22)Date of filing : 05.06.1990

(71)Applicant : FUJITSU LTD
(72)Inventor : TAKECHI SATOSHI

(54) RADIATION SENSITIVE MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable a submicron pattern to be formed in high precision by using a polymer or copolymer of an acrylate or α -substituted acrylate having an adamantan structure in the ester part for a photosensitive material.

CONSTITUTION: The resist pattern is formed by using the radiation sensitive material made of the polymer or copolymer of the acrylate or the α -substituted acrylate having the adamantan structure in the ester part, coating the substrate to be processed, with the obtained resist, and selectively exposing the substrate to radiation, and then developing it, thus permitting the obtained photosensitive material to be enhanced in transparency to the ionizing radiation, to form a resist pattern sufficient in etching resistance, and consequently, to obtain a submicron pattern high in precision.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-39665

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 F 7/038
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)2月10日

7352-4M H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 放射線感光材料とパターン形成方法

⑯ 特 願 平2-146803

⑰ 出 願 平2(1990)6月5日

⑱ 発 明 者 武 智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内

⑲ 出 願 人 富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑳ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一

明 細 書

1. 発明の名称

放射線感光材料とパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなることを特徴とする放射線感光材料。

(2) 請求項1記載の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、該レジストを塗布した被処理基板上に放射線を選択露光した後に現像し、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔概要〕

放射線用レジストに関し、

優れたエッチング耐性を示すと共に放射線、特

に遠紫外光に対して透明性に優れたレジストを実用化することを目的とし、

エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなる放射線感光材料を用いてレジストを形成し、該レジストを塗布した被処理基板上に放射線を選択露光した後に現像し、レジストパターンを形成することを特徴としてパターン形成方法を構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は放射線感光材料とパターン形成方法に関する。

半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、これと共に配線パターンの最小線幅はサブミクロン(Sub-micron)に及んでいくが更に微細化の傾向にある。

ここで、微細パターンの形成には薄膜を形成した被処理基板上にレジストを被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、こ

れをマスクとしてドライエッチングを行い、その後レジストを溶解除去することにより微細パターンを得る写真蝕刻技術の使用が必須である。

この写真蝕刻技術に使用する光源として、当初は紫外線が使用されていたが、波長による制限からサブミクロン幅の解像は不可能であり、これに代わって波長の短い遠紫外線や電子線、X線などを光源としてサブミクロン幅の解像が行われるようになった。

本発明はこれら放射線用レジスト材料に関するものである。

〔従来の技術〕

レジストとして従来はフェノール樹脂をベースとするものが数多く開発されてきた。

然し、これらの材料は芳香族環を含むために光の吸収が大きく、そのため微細化に対応できるだけのパターン精度は得られない。

一方、吸収の少ない樹脂としてポリメチルメタクリレート（略称PMMA）やポリメチルイソプロピ

放射線を選択露光した後に現像し、レジストパターンを形成することを特徴としてパターン形成方法を構成することにより解決することができる。

〔作用〕

本発明は遠紫外光に対して透明性が優れ、且つ、十分なエッチング耐性をもつ感光材料として、アダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いはこのエステルの共重合体からなる材料を用いるものである。

すなわち、第1図の(1)式で構造を示すアダマンタン($C_{10}H_{16}$)は椅子型構造のシクロヘキサン環を構成単位としており化学的に非常に安定な化合物として知られ、医薬品への用途開発が試みられている。

発明者はアダマンタン骨格を分子中に含むポリマーは芳香族環がないにも拘らず優れたエッチング耐性を示し、また遠紫外光に対して吸収が小さい点に着目した。

ルケトン（略称PMIPK）などが検討されているが、芳香族環を含んでいないために十分なエッチング耐性をもっていない。

これらのことから、透明性に優れ、且つ十分なエッチング耐性を備えたレジストは実用化されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上記したようにサブミクロンの微細パターンを現像するには遠紫外光に対して透明性が優れ、且つ、十分なエッチング耐性をもつ感光材料が必要であり、この両方の特性を兼ね備えた放射線感光材料を実用化することが課題である。

〔課題を解決するための手段〕

上記の課題はエステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いはこのエステルの共重合体からなる放射線感光材料を用いてレジストを形成し、このレジストを塗布した被処理基板上に

そこで、この特徴を活かし、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは α 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いはこのエステルの共重合体を感光材料として使用するものである。

このような感光材料は優れたエッチング耐性をもつと共に透明性に優れているため、精度よくサブミクロンパターンを形成することができる。

〔実施例〕

実施例1：

第1図の(2)式に構造式を示すアダマンチルメタクリレート4.4 gとベンゼン5.0 gに反応開始剤としてアゾイソプロロニトリル（略称AIBN）0.5モル%を加え、70℃で約8時間重合した後、メタノールで再沈製を行った結果、重量平均分子量18万、分散度1.6のポリマーが得られた。

これをキシレン溶液とした後、石英基板上に1.0 μ m厚に被覆し、遠紫外光（248nm）に対する透明性を調べた結果、透過率は97%であって、PMMA

と同等であった。

なお、PMMAの透過率は88%またフェノールノボラック樹脂の透過率は30%である。

更に、四酸化炭素ガス(CF₄)によるエッチングレートをPMMAと比較した結果、PMMAのエッチングレートが1330Å/分であるのに対しポリアダマンチルメタクリレートは880 Å/分と優れていた。

なお、エッチング条件は、CF₄の流量は20sccm、真空度は 1×10^{-4} torr、μ波の出力は1 KW、高周波電力は100 Wである。

次に、得られたアダマンチルメタクリレートポリマーに架橋剤として第1図の(3)式に構造式を示す4,4'-ジアジジフェニルメチレンを20重量%添加してキシレン溶液とし、Si基板上に0.5 μmの厚さに塗布した後、100℃で30分間ブリークした。

その後、キセノン(Xe-Hg)ランプにより30秒間露光した後、キシレンで60秒間現像してパターンニング特性を調べた。

その結果、0.6 μmのライン・アンド・スペース

精製を行った結果、重量平均分子量2万、分散度2.0、組成比が7:3の共重合体が得られた。

このポリマーに架橋剤として4,4'-ジアジジフェニルメチレンを30重量%加えてシクロヘキサン溶液とし、Si基板上に0.5 μmの厚さに塗布した後、100℃、30分間ブリークを行った。

その後、Xe-Hgランプにより30秒間露光したのち、アルカリ現像を行った。

その結果、0.5 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

なお、エッチング耐性はポリアダマンチルメタクリレートの場合と同様であった。

実施例5:

実施例4と同様な方法によりアダマンチルメタクリレートとメタクリル酸トールを共重合した結果、重量平均分子量1.2万、分散度1.5、組成比が8:4の共重合体が得られた。

このポリマーに酸発生剤であり、第1図の(6)式に構造式を示すトリフェニルスルホニウムヘキサフロロホスフェートを5重量%加えてシクロヘキ

サンパターンを解像することができた。

比較例1:

フェノールノボラック樹脂をベースにしたg線(436nm)用レジストを用い、実施例1と同様な実験を行ったが、得られたレジストパターンの断面形状はテーパ状となった。

実施例2:

実施例1のアダマンチルメタクリレートの代わりに第1図の(4)式に構造式を示すジメチルアダマンチンアクリレートを用いて同様な実験を行った結果、同様な結果が得られた。

実施例3:

実施例1において架橋剤として4,4'-ジアジジフェニルメチレンの代わりに第1図の(5)式に構造式を示す4,4'-ジアジジフェニルスルホンを用いても同様な結果を得ることができた。

実施例4:

AIBNを重合開始剤とし、アダマンチルメタクリレートとメタクリル酸とを1:4-ジオキサン中で80℃で、8時間重合させた後、ヘキサンを用いて再沈

サン溶液とし、Si基板上に1.0 μmの厚さに塗布した後、90℃、30分間ブリークを行った。

その後、Xe-Hgランプにより5秒間露光したのち、110℃で20分のベークを行った後、アルカリ現像を行った。

その結果、0.5 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

なお、エッチング耐性はポリアダマンチルメタクリレートの場合と同様であり、また樹脂の透明性はPMMAと同様であった。

実施例6:

実施例5において、酸発生剤として第1図の(7)式に構造式を示すジフェニルイオードヘキサフルオロホスフェートを用いても同様な結果が得られた。

実施例7:

実施例4においてアダマンチルメタクリレートの代わりにアダマンチンアクリレートを用いた場合も同様な結果を得ることができた。

実施例8:

実施例 1 と同様の溶液重合により、重量平均分子量 1.2 万、分散度 1.5、組成比が 6 : 4 の共重合体が得られた。

この重合体に第 1 図の (B) 式に構造式を示す 4-4'-ジアドカルコンを 7 重量 % 添加してキシレン溶液とした。

この溶液を Si 基板上に 1.0 μm の厚さに塗布した後、N₂ 気流中で 200 °C、1 時間のプリベークを行い、熱架橋させて不溶化した後、加速電圧 20KV の電子線露光装置で露光した。

この後、キシレンで現像した結果、64 μC/cm² の露光量で 0.8 μm のライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

なお、同様な実験を PMMA を用いて行い、エッチング耐性を比較した結果、PMMA の 1.5 倍であった。

実施例 9 :

実施例 5 において現像液としてアルカリ現像液の代わりにキシレンを用いることにより、0.8 μm のライン・アンド・スペースのネガパターンを得ることができた。

(発明の効果)


本発明によれば、電離放射線に対し、透明性が高く、且つ充分なエッチング耐性をもつレジストパターンを得ることができ、これによりサブミクロン・パターンを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施において使用した有機化合物の構造式である。

代理人 井理士 井桁 貞一



 (1)
アダマンタンの構造式

CH_3
 $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO}_2$ (2)

アダマンチルメタクリレートの構造式

$\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2$ (3)

4, 4' - ジアジドフェニルメチレンの構造式

CH_3
 $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO}_2$ (4)
 CH_3

ジメチルアダマンチルアクリレートの構造式

$\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2$ (5)

4, 4' - ジアジドジフェニルスルホンの構造式

本発明の実施において使用した有機化合物の構造式
第 1 図 (その 1)

$(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ (6)

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの構造式

$(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}^+\text{PF}_6^-$ (7)

ジフェニルアイオードヘキサフルオロホスフェートの構造式

$\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2$ (8)

4, 4' - ジアジドカルコンの構造式

本発明の実施において使用した有機化合物の構造式
第 1 図 (その 2)